



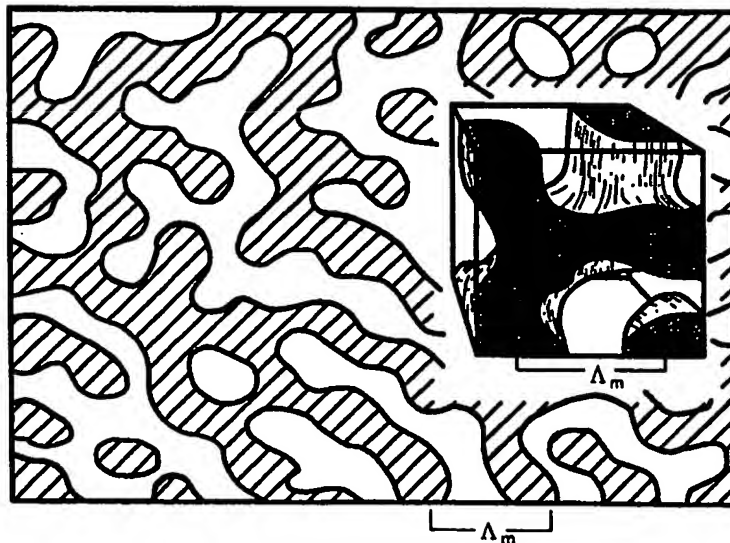
(51) 国際特許分類6 C08J 9/28	A1	(11) 国際公開番号 WO98/39379 (43) 国際公開日 1998年9月11日(11.09.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00917 (22) 国際出願日 1998年3月5日(05.03.98) (30) 優先権データ 特願平9/67482 1997年3月6日(06.03.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松田成信(MATSUDA, Shigenobu)[JP/JP] 〒569-1044 大阪府高槻市上土室一丁目10番1-310号 Osaka, (JP) 名古屋藤治(NAGOYA, Fujiharu)[JP/JP] 〒567-0826 大阪府茨木市大池一丁目6番2号 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーロシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: MICROPOROUS MEMBRANE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

(54)発明の名称 微多孔膜及びその製造方法

(57) Abstract

A microporous membrane which has a highly homogenous structure and is excellent in fluid permeation properties, the properties of separating fine particles from a fluid, and mechanical properties. It is prepared by a process for preparing the same, characterized by dissolving an olefin polymer or a mixture thereof with a block or graft copolymer having an olefin chain portion, a hydrogenated butadiene chain portion, or a hydrogenated isoprene chain portion and styrene, methyl methacrylate, vinyl acetate, or vinyl chloride units homogeneously in a particular solvent to prepare a one-phase solution, cooling the solution, at a satisfactory cooling rate to form a gel film having a percolation structure created by liquid-liquid separation, and stretching the same at a low stretching ratio before or after the extraction of the solvent. The microporous membrane thus prepared has a homogenous structure and possesses satisfactory mechanical properties and excellent liquid permeation and fine particle separation properties.



構造の均質性が高く、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械特性に優れる微多孔膜とその製造法を提供することが本発明の目的である。オレフィン系ポリマー、又はオレフィン系ポリマーとオレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部又は水素添加されたイソプレン連鎖部と、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル又は塩化ビニルを含むブロック又はグラフト共重合体との混合物を、特定の溶媒に均一に一相溶解し、十分な冷却速度で冷却することによって、液々相分離によるパーコレーション構造をもつゲル状成形体を形成し、溶媒の抽出前又は後に低倍の延伸を施すことを特徴とする微多孔膜の製造方法により上記目的が達成された。このようにして得られた微多孔膜は、均質な構造と十分な機械特性を有し、液体の透過特性、微粒子の分離特性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	DE	ドイツ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BS	バハマ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BT	ブータン	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ベトナム
BV	ブーヴィエ	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CA	カナダ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CC	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CF	中央アフリカ共和国	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CG	コンゴ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CH	スイス	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CI	コートジボワール	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CM	カメルーン	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
CN	中国	LI	リベリア	SE	スウェーデン		
CO	コロンビア	LR	リベリア	SG	シンガポール		
CZ	チェコ	LS	レソト	SI	スロベニア		
DE	ドイツ			SK	スロバキア		
DK	デンマーク			SI	スロベニア		
EE	エストニア			SK	スロバキア		
EG	エジプト			SK	スロバキア		

明 細 書

微多孔膜及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、各種フィルター、限外濾過膜、精密濾過膜、電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の用途に好適に使用される微多孔膜及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。これらの用途において重要な因子は、膜の孔径と構造の均質性、並びにこれらに依存する流体の透過特性及び流体から微粒子を分離する際の分離特性である。

- 微多孔膜を分離膜として用いる場合、分離の対象となる物質のサイズによって
- 15 膜の孔径を選択する必要がある。また、均質性、すなわち孔径分布は膜の分離性能に著しく影響を及ぼす。さらに流体の透過性は分離効率に大きな影響を与える。一方、微多孔膜の製造的側面から見れば、上記の特性の制御の自由度が高く、製造条件の変動を吸収することができる、微多孔膜の安定な製造方法が望まれる。

- 従来、オレフィン系重合体微多孔膜の製造方法としては、（１）異種重合体からなる孔形成剤をオレフィン系重合体に微分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、（２）異種固体がマイクロ分散しているオレフィン系重合体成形体に延伸等の歪みを与えることにより、異種固体間の界面を破壊して空孔を生じさせて膜を多孔化させる延伸法、（３）オレフィン系重合体パウダーを焼結することにより多孔膜を得る焼結法、（４）オレフィン系重合体を溶媒に均一に一相溶解し
- 20
- 25 た後、その溶液を冷却することによって固液相分離させる固液相分離法、及び（５）オレフィン系重合体を溶媒に均一に一相溶解した後、その溶液を冷却することによって液々相分離させることにより多孔構造を形成する液々相分離法等がある。オレフィン系重合体微多孔膜に関しては一般的に相分離法が採用されている。

固液相分離法においては、基本的にオレフィン系重合体の結晶化によって製造される膜の構造が決定される。この方法では、溶媒として流動パラフィン等の良溶媒が用いられ、未延伸の原反の微結晶間の間隙が延伸によって引き延ばされて孔となる。したがって、膜の構造に多様性を持たせることが困難であり、比較的小孔径の膜しか形成することができない。製膜条件によっては、未延伸の原反に無孔化層が生じ、延伸後の構造の不均一性につながるという不都合がある。さらに、結晶性の低い重合体を用いると、空孔率が低下し、膜の透過性能が著しく低下する。

液々相分離法では、オレフィン系重合体と混合した際に一定の温度及び濃度の範囲において液々相分離を生じるような貧溶媒を用い、オレフィン系重合体と溶媒との混合物を、均質な溶液となるのに十分な温度にまで加熱した後、冷却することによって液々相分離を生じさせ、続いて結晶化によって膜の構造を固定するため、固液相分離法と比較して大孔径の膜が形成される。また、相分離した二つの相の間には界面過剰エネルギーが存在するために、相分離構造は時間とともに大きくなる。このことは一面では、冷却速度を調節することによって多様な構造を作ることが原理的には可能であることを意味するが、逆に、製造条件の変動による品質の不安定化という側面から見れば重大な欠点にもなり得る。

液々相分離系における上述の欠点を以下さらに詳細に記述する。

高分子溶液系の液々相分離は「核生成と成長」及び「スピノーダル分解」の二つのメカニズムで起こり得るが、工業的に用いられるプロセスの冷却速度（50～100℃/分）では、スピノーダル分解が支配的である。

スピノーダル分解が起こる場合、相分離の初期段階では、溶液中で一定の周期性を持つ濃度揺らぎが発生し、その結果、相が互いにネットワークを形成して絡み合った両相連続構造が形成される。両相連続構造は、構造の均質性と孔の連続性が高いため、透過性や分離特性の点で有利である。しかしながら、高分子溶液系では液々相分離構造の粗大化が著しく速く起こるために、工業的プロセスにおいて通常用いられる冷却速度（50～100℃/分）では、特公平3-29815号公報に開示されているように、相分離によって形成された構造が凝集することによって、1～20μmの直径を持つ球形のボイドの集合体を含む細胞状構造

が形成される。

均質性の高い微多孔膜を得るには、緻密な両相連続構造をある程度保持すること、すなわち相分離構造の粗大化を抑制することが必要となる。

- 液々相分離法の中には、特公昭59-37292号公報に開示されている様に、
- 5 オレフィン系重合体、溶媒及び疎水性又は親水性シリカなどの無機微粉体を混合し、これらを熔融成形し、相分離により形成された高分子希薄相をその無機微粉体に吸収させて微多孔膜を得るという方法がある。この方法は、無機微粉体の分散状態が悪いとピンホール等の構造欠陥が生じやすく不都合である。さらに、性能面だけでなく製造的側面から見ても、構造欠陥が原因で生産収率が落ちたり、
- 10 溶媒の抽出工程に加えて無機微粉体の抽出工程が加わるので生産の長時間化、高コスト等の不都合な点がある。

- 液々相分離法を用いた場合、オレフィン系重合体微多孔膜の表面は孔が散在するスキン状構造を有するが、その表面の開孔性は高くない場合もある。さらに、オレフィン系重合体溶液を押出し装置で押出す際の温度条件によっては、表面が
- 15 無孔化したスキン状構造となる場合もあり、この場合液体の透過特性が低下するので不都合である。この場合は、表面開孔性を向上させることが必要となる。

- 本発明は、上記の事情に鑑み、オレフィン系重合体溶液の液々相分離により得られる微多孔膜の内部構造及び表面構造を制御することにより、固液相分離法によって調製された微多孔膜と比較して大きな孔径と均質な構造とを有し、流体の
- 20 透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、及び機械的特性に優れる微多孔膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

- 本発明者らは、上記課題を解決するために、オレフィン系重合体溶液の液々相分離構造の経時変化を制御し得る種々の方法を検討し、その結果、重量平均分子
- 25 量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体の使用、均一に一相溶解及び 100°C / 分以上の冷却速度による冷却、必要な場合延伸残留歪みが 100% 以下の延伸を組み合わせることにより本発明に到達した。また、オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部と、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル

及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部を含むブロック又はグラフト共重合体とを前記オレフィン系重合体に添加することによって、均質な両相連続構造を有する多孔体がより容易に得られることを見いだした。

5 本発明は、

(A) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体、又は

(B) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体 60～99 重量%と、(a) オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部 20～9

10 0 重量%と (b) スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部 80～100 重量%とを含む、重量平均分子量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ のブロック又はグラフト共重合体 40～100 重量%とからなる重合体混合物

を含む重合体相を有し、平均孔径が 0.01～2 μm の空隙部を有する微多孔膜
15 であって、該重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、該空隙部は、網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通しており、膜の少なくとも一方の面には、内部の連通孔と連なる多数の孔を有するスキン層が存在する微多孔膜である。

この微多孔膜は、前記 (A) の重合体又は (B) の重合体混合物とその溶媒からなる溶液を冷却して液々相分離させることにより製造されたものであり、かつ
20 重合体相と空隙部との周期構造サイズ Λm が 0.05～2 μm であることが好ましい。

この微多孔膜は、前記 (A) の重合体又は (B) の重合体混合物 10～60 重量部を、その溶媒 90～40 重量部中に 140℃以上の温度で均一に一相溶解し
25 た後、この溶液を押出し装置で押し出し、急冷することによって液々相分離させ、引き続いてゲル状成形体を形成した後、延伸を行うことなしに、又は必要に応じて延伸を行う場合は、溶媒を除去する前又は後に延伸残留歪みが 100%以下になるように延伸を行い、揮発性液体を用いて溶媒を除去することにより製造される。冷却速度は、(A) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体を

- 用いる場合は $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であり、(B) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体 60～99 重量%と、(a) オレフィン連鎖部又は水素添加されたブタジエン連鎖部及びイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部 20～90 重量%と (b) スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部 80～100 重量%とを含む、重量平均分子量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ のブロック又はグラフト共重合体 40～100 重量%とからなる重合体混合物を用いる場合は $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。

- 本発明の微多孔膜は、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、及び機械的特性に優れる。

本発明はまた、液々相分離によって得られるゲル状成形体に関し、これは後述するように高倍延伸を加えることにより、高強度で均一な構造を持つ延伸膜の前駆体となり得る。そのような延伸膜は、例えば、電池用セパレータとして好適に使用される。

15 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の微多孔膜の内部構造の二次元的模式図と単位胞を示す図である。(Λm は波長で周期構造のサイズを表す(高分子、第 40 巻、10 月号(1991 年) 第 673 頁より引用)。

- 図 2 は、重量平均分子量 2.8×10^5 の高密度ポリエチレンのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 溶液の相図である。

図 3 は、実施例 1 に記載された方法によって調製された微多孔膜の断面の走査型電子顕微鏡観察写真である。

図 4 は、比較例 1 に記載された方法によって調製された微多孔膜の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明の微多孔膜において、重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部は網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通している。以下、この構造をパーコレーション構造という。上記重合体相は、(A) のオレフィン系重合体又は (B) の重合体混合物により

構成されている。

ここで述べる等方性の網状構造は、珊瑚状の構造と形容することもできる。この場合の珊瑚は枝状の珊瑚であって、表面に細胞状の孔を多数有するテーブル状の珊瑚ではない。この網状構造は、重合体相と空隙部とを置き換えても、相似の
5 構造となる。例えば、図1の斜線部分と白部分を入れ替えた構造は、図1の構造と相似である。

この微多孔膜は、(A)のオレフィン系重合体又は(B)の重合体混合物と、その溶媒とからなる溶液を冷却することにより液々相分離させることにより製造される。ここで言う溶液は、このオレフィン系重合体又は重合体混合物がその溶
10 媒に溶解している均一な一相溶液のことである。

微多孔膜の平均孔径は、後述するように、ハーフドライ法で測定する。

本発明の微多孔膜の平均孔径は、0.01~2 μm の範囲であり、この範囲であれば、例えば、液体や気体の濾過のためのフィルターとして好適に使用できる。多孔膜の最大孔径と平均孔径の比は2.0以下であることが好ましい。各空隙部
15 は、球状や楕円体状の細胞状の形態をとることはない。本発明において、各空隙部は不定形という言葉で表される場合もある。各空隙部は、三次元的に任意の方向に分岐した等方性網状構造の重合体相に囲まれているので、図3からも分かるように、各空隙部とそれと隣接する空隙部とは直接繋がっており、例えば、特公平7-17782号公報に示されているような円筒状又はキャピラリー状の通路
20 で繋がれているのではない。このように空隙部が直接繋がった連通孔構造をとっているために、後述するように、この膜の透水量は高い。また、等方性網状構造の重合体相の存在は、高伸度という作用効果をもたらす。すなわち、液々相分離による等方性網状構造の重合体構造が高透水量や高伸度などの膜の作用効果に寄与しているのである。

25 また、内部の連通孔と連なる多数の孔を有するスキン層は、円形孔近似で直径1 μm 以上の孔が、単位面積当たりの孔数(孔密度)で 1.0×10^{11} 個/ m^2 以上存在し、それらの孔が内部の連通孔と連なっている構造を有する。円形孔近似とは、表面の孔を等面積の円で置き換える近似である。スキン層の厚みは、通常3 μm 以下である。

このような構造的特徴を持つ微多孔膜は、空孔率が30%以上であり、破断強度が 30 kgf/cm^2 以上、好ましくは $50\sim500\text{ kgf/cm}^2$ であり、破断伸度が150%以上、好ましくは200~700%であり、透水量は $200\sim60000\text{ リットル/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ である。

- 5 重合体相と空隙部は、網状構造を形成した等方性両相連続構造、より詳しくは、三次元的に任意の方向に分岐した等方性網状構造の重合体相を形成しており、空隙部は網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通している。

重合体相と空隙部の周期構造サイズ Λ_m は $0.05\sim2\mu\text{m}$ であることが好ましい。

- 10 図1に本発明の微多孔膜の内部構造、すなわち、パーコレーション構造の二次元的模式図（高分子、第40巻、10月号（1991年）第673頁より引用）を示す。

周期構造サイズ Λ_m は、後述するように走査型電子顕微鏡法により決定された。

- 15 このようにして決定された Λ_m は、走査型電子顕微鏡写真をフーリエ変換した際に得られる散乱ピークから求めた Λ_m と原理的に一致する。このような周期構造サイズ Λ_m が観察されること自体、重合体が、「三次元的に任意の方向に分岐を繰り返した等方性網状構造の重合体相を形成しており、空隙部は網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通している内部構造」を形成していることを意味する。

- 20 本発明の微多孔膜は、(A)重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体又は(B)重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体60~99重量%と前記のブロック又はグラフト共重合体40~1重量%とからなる重合体混合物を含む。

- 25 オレフィン系重合体の重量平均分子量が 2×10^5 未満では、溶液の粘度が低くゲル状成形体を形成するのに不都合であり、液々相分離した両相連続構造が粗大化してしまい、パーコレーション構造を有する微多孔膜は得られない。この場合、例えば、特公平3-29815号公報に開示されるような細胞状構造が得られる。オレフィン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは、 3×10^5 以上である。重量平均分子量が高い程、パーコレーション構造は、より緻密で均質性が

高くなる。重量平均分子量は 3×10^6 以下が好ましい。

(B) のオレフィン系重合体とブロック又はグラフト共重合体とからなる重合体混合物の場合、ブロック又はグラフト共重合体の量が1重量%未満では相分離構造の緻密化が十分でなく、40重量%を超えるとブロック又はグラフト共重合体とオレフィン系重合体との混和性が低いために十分な強度を発現しない。

上記のオレフィン系重合体は、平均分子量の異なる複数のオレフィン系重合体の混合物でもよい。

本発明において、オレフィン系重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等又はこれらの混合物等のオレフィンを重合して得られる結晶性の単独重合体、又はエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン等の2種以上のオレフィンの共重合体、例えば、エチレンと10モル部以下のプロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン及び1-ヘキセンとの共重合体やプロピレンと10モル部以下のエチレン、1-ブテン、4-メチルペンテン及び1-ヘキセンとの共重合体が挙げられるが、高密度ポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。

(B) の重合体混合物中のブロック又はグラフト共重合体は、オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部を有し、ブロック共重合体の場合好ましくはトリブロック共重合体以下、特に好ましくは、ジブロック共重合体であり、また、グラフト共重合体の場合、側鎖の数は特に限定しないが、前記の連鎖部の結晶性を阻害しない程度の本数が好ましく、前記の連鎖部は主鎖であっても良いし、側鎖であっても良い。ブロック又はグラフト共重合体中の前記の連鎖部以外の部分は、ブロック又はグラフト共重合体が十分な界面活性作用を持つように、少なくともオレフィン系重合体より溶媒に対する溶解性の高い部分を含んでおり、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部であることが好適であり、二種以上の成分の場合、該連鎖部はブロック共重合連鎖部であっても良いし、ランダム共重合連鎖部であっても良い。ブロック又はグラフト共重合体は、界面活性効果により微多孔膜の孔の表面に偏在するために、微多孔膜の表面改質

を期待することもできる。例えば、膜の親水性を向上させるために、ブロック又はグラフト共重合体のスチレン部に親水性の置換基を導入すること等が考えられる。

上記のブロック又はグラフト共重合体の重量平均分子量は $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ が好ましく、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ がより好ましい。ブロック又はグラフト共重合体中のオレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部の含量は、オレフィン系重合体との混和性の観点から、20～90重量%であることが必要であって、好ましくは90～40重量%である。スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分の含量は、ブロック又はグラフト共重合体が十分な界面活性効果を持つためには、80～10重量%が必要であって、好ましくは10～40重量%である。

上述の(A)のオレフィン系重合体又は(B)の重合体混合物に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

次に、本発明のオレフィン系重合体微多孔膜の製造方法の一例を説明するが、本発明の微多孔膜の製造方法な以下の例に限定されるものではない。

本発明において、原料となる(A)オレフィン系重合体の溶液又は(B)オレフィン系重合体と前記のブロック又はグラフト共重合体との重合体混合物溶液は、上述のオレフィン系重合体又はその重合体混合物をその溶媒に加熱溶解することによって調製される。

本発明に用いられる溶媒は、上述のオレフィン系重合体又はその重合体混合物の分解温度以下の温度(通常、140～300℃)で加熱攪拌することにより、均一な溶液として調製することができ、かつ冷却過程において、上述オレフィン系重合体又はその重合体混合物の融点以上の温度で液々相分離を起こし得る単一溶媒又は混合溶媒でなければならない。単一溶媒又は混合溶媒の溶解力が高いほど、パーコレーション構造からなる断面構造は、より緻密で均質性が高くなる。

図2にオレフィン系重合体と溶媒からなる溶液の相図の例を示す。図2は重量平均分子量 2.8×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)のフタル酸ジ(2

ーエチルヘキシル) 溶液の相図である。縦軸は温度 T ($^{\circ}\text{C}$)、横軸はHDPEの重量分率 w_{PE} である。図2の相図において、太実線は曇り点曲線、中実線は相比 R の等高線及び点線は推定スピノーダル曲線であり、丸は臨界共溶点である。また、一点鎖線は融点降下曲線である。ここで、相比 R は液々相分離した高分子希薄相の体積 ($V_{(1)}$) と高分子濃厚相の体積 ($V_{(2)}$) の比 ($R = V_{(1)} / V_{(2)}$) である。図2の相図の中で、相比 R と臨界共溶点と曇り点曲線は以下に述べる静置法で決定した。所定のHDPE重量分率 w_{PE} になるように秤量したHDPEのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)への分散液を、窒素雰囲気下においてサンプル管に封入し、サンプル管ごとシリコンオイルを満たした高温恒温槽

5 (TAMSON BATH TV7000、Netherlands) 中で 240°C まで加熱してHDPEのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)溶液を調製した。均一な一相状態であることを目視で確認後、観察温度まで降温し、その温度で10 0 ~ 48時間静置後の相状態を目視で観察した。観察温度が曇り点温度より低い場合、すなわち、溶液が二相領域にある場合は、液々相分離が観察された。その

15 場合、平面状の高分子希薄相と高分子濃厚相の液々界面が確認でき、相比 R を読みとった。その相比 R の経時変化を測定し、相比 R が収束した状態を熱力学的な平衡状態と見なした。平衡状態の相比 R 値に基づいて二相領域内に相比 R の等高線を描き、すべての相比 R の等高線が集中する点を臨界共溶点として採用した。また、HDPEとフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の屈折率が近い

20 ため、曇り点近傍における顕著な溶液の白濁が観察できなかった。臨界共溶HDPE濃度以下の場合は、相比 $R = \infty$ に外挿した相比 R の等高線を曇り点曲線とした。同様に、臨界共溶HDPE濃度以上の場合は、 $R = 0$ に外挿した相比 R の等高線を曇り点曲線とした。

上記の単一溶媒又は混合溶媒の溶解力が高い程、図2に例示したような曇り点

25 曲線に囲まれた液々相分離した二相領域が狭くなる。より溶解力が高い単一溶媒又は混合溶媒を選んでいくと、最終的には二相領域が消滅し、融点降下曲線と結晶化曲線だけになり、固液分離系になってしまい不都合である。上述のオレフィン系重合体又はその重合体混合物の溶液が液々相分離を起こす場合は、上述した静置法を用いれば高分子希薄相及び高分子濃厚相が分離した状態が例外なく観察

され、好ましくは高分子希薄相と高分子濃厚相の液々界面が観察され、より好ましくはその液々界面が平面状になり相体積比Rが決定できる。上述の単一溶媒又は混合溶媒は、溶融成形温度にて溶液状態を保ち、かつ不活性であることが要求される。

- 5 本発明で使用される溶媒としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル等のフタル酸エステル、セバシン酸オクチル等のセバシン酸エステル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、トリメリト酸トリオクチル等のトリメリト酸エステル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステルなどの単一溶媒又はこれらの
- 10 混合溶媒が挙げられる。上記の溶媒中、アルキル基は各種異性体を含んでいてもよい。

上記の溶媒又は単独ではオレフィン系重合体を溶解し得ない非溶媒、及び流動パラフィン等の良溶媒を混合し、上述の混合物の融点以上の温度で液々相分離を起こし得る程度に溶解性を調節した混合溶媒も本発明で使用し得る。

- 15 加熱溶解は、上述したように、上述のオレフィン系重合体又はその重合体混合物が溶媒中で完全に一相状態で均一溶解する温度で攪拌しながら行う。一相状態で均一に一相溶解させるためには、溶解温度を曇り点温度より高い温度にする必要がある。（曇り点温度+10）℃以上が好ましい。上述の条件を満たした上で、溶解温度は使用するオレフィン系重合体、ブロック又はグラフト共重合体及び溶
- 20 媒の種類によって140～300℃の範囲で設定すればよい。

- 上述の（A）のオレフィン系重合体又は（B）の重合体混合物の濃度は、溶媒の溶解性によって溶解可能な濃度は変化するが、一般に10～60重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは10～30重量%である。濃度が10重量%未満では、溶液の粘度が低いために成形性が悪く、成形体の力学強度も弱
- 25 い。一方、濃度が60重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、パーコレーション構造が得られにくくなる。

次に、上述のオレフィン系重合体又はその重合体混合物の加熱溶液をダイスから押出して成形する。公知のダイスが使用できる。必要に応じて中空のダイスやTダイや2重円筒状のインフレーションダイス等を用いることができる。押出し

成形温度は、溶媒の種類によって140～300℃の範囲内で適宜設定する。

- ダイスから押出された溶液は、冷却することによってゲル状物となり成形される。(A)のオレフィン系重合体を用いた場合、少なくともゲル化温度以下までは100℃/分以上の冷却速度で行う必要がある。(B)の重合体混合物の場合
- 5 は、50℃/分以上の冷却速度で行う必要がある。

液々相分離構造は経時的に粗大化する傾向にあるために、冷却速度が大きいと得られるゲルの高次構造は、本発明のように緻密になり、冷却速度が小さければオレフィン系重合体の希薄相からなる液滴が成長し、大きな細胞状構造からなる粗なゲルが形成される。

- 10 しかし、本発明の方法によれば、緻密な構造のゲル状物を成形することができ、最終的にパーコレーション構造を持った微多孔膜が得られる。また、ブロック又はグラフト共重合体を使用する場合には、それが界面活性剤として作用し、相分離構造の粗大化を著しく抑制するために、比較的小さい冷却速度でも、緻密な構造をもつゲル状物を安定して調製することができる。上述の(A)のオレフィン
- 15 系重合体溶液の場合は冷却速度が100℃/分未満、(B)のブロック又はグラフト共重合体を含む重合体混合物溶液の場合は冷却速度が50℃/分未満では、緻密な構造のゲル状物を成形することができない。ダイスから押出された溶液の冷却法としては、冷風、冷却水、その他の冷媒に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに直接接触させる方法等を用いることができる。

- 20 上記のゲル状物の構造は、オレフィン系重合体の重量平均分子量が比較的低い場合、溶媒の溶解力が比較的低い場合、冷却速度が比較的遅い場合、又はブロック又はグラフト共重合体の添加量が少ない場合などには、パーコレーション構造と非パーコレーション構造が共存していることがあるが、前記の特徴を有する微多孔膜を得るためには、ゲル状物から溶媒を抽出した微多孔膜中でパーコレーション
- 25 構造の占める割合が好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上であることが必要である。

微多孔膜の表面のスキン状構造中に孔を多数存在させ、表面開孔性を向上させる目的で、ゲル状物又は微多孔膜又はその両者に対して、上記の微多孔膜の構造的特徴を逸脱しない範囲の延伸倍率で延伸残留歪みが0～100%、好ましくは

10～100%の延伸を行うことができる。ゲル状物又は微多孔膜の延伸は、通常のテンター法、ロール法、圧延法等又はこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸又は2軸延伸のどちらでもよい。2軸延伸の場合、縦横同時延伸又は逐次延伸のどちらでもよい。また、ここで言う延伸残留歪みとは、1軸延伸の場合、延伸前の試料長（初期長）に対する、延伸によって増加した試料長の割合である。また、2軸延伸の場合は、延伸前の膜面積（初期面積）に対する、延伸によって増加した膜面積の割合である。延伸残留歪みを100%以下にするためには、条件によっても異なるが、1軸延伸の場合は延伸倍率3倍以下、2軸延伸の場合は面倍率で4倍以下である。ゲル状物又は微多孔膜の延伸温度は、50℃以下、好ましくは25℃以下である。延伸温度が50℃を超える場合は、表面開孔性が十分ではない。得られたゲル状成形物は、溶媒と相溶性のある揮発性液体で洗浄し溶媒を除去する。洗浄用の揮発性液体としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を用いることができる。上述の揮発性液体は、使用した溶媒の種類によって適宜選択し、単独で又は混合して用いられる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法又はこれらの組合せによる方法等によって行うことができる。

その後、微多孔膜を乾燥させる。微多孔膜の乾燥方法には、加熱乾燥、熱風による風乾、加熱ロールに接触させる等の方法で行うことができる。

得られた微多孔膜は、必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

以上のようにして製造した微多孔膜は、空孔率が30%以上で、破断強度が30kgf/cm²以上、好ましくは50～500kgf/cm²であり、破断伸度が150%以上、好ましくは200～700%であり、透水量が200～6000リットル/m²・hr・atmである。また、本発明の微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択し得るが、一般に20～1000μmである。

本発明の微多孔膜及びこの微多孔膜の製造過程において得られる本発明のゲル状成形体は、高倍率延伸を加えることによって得られる延伸膜の前駆体である。

そのような延伸膜は高強度で均一な構造になり、例えば、電池用セパレータとして好適に使用される。

以下に本発明の実施例を示す。

なお、実施例における試験方法は以下の通りである。

- 5 (1) 分子量及び分子量分布：W a t e r s 社製 1 5 0 C-G P C 装置を用い、カラムに S h o d e x 製 G P C A T-8 0 7 / S と東ソー製 T S K-G E L、G M H 6-H T、溶媒にトリクロロベンゼンを使用し、温度 1 4 0 °C にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法により測定。

- 10 (2) 微多孔膜の表面構造と内部構造の観察：走査型電子顕微鏡 (S E M) 日立 S-8 0 0 A を用いて微多孔膜の表面構造と内部構造を観察した。ここで内部構造とは、微多孔膜を凍結切断した断面の構造をいう。

- 15 (3) 重合体相と空隙部の周期構造サイズ Λ_m (μm)：微多孔膜の断面の走査型電子顕微鏡写真上に、画像処理装置 (I P-1 0 0 0 P C、旭化成工業 (株) 製) にて 5 0 本の平行な直線を描き、直線が高分子相の中心と隣りの高分子相の中心を通過する線分の長さの平均を周期構造サイズ Λ_m とした。任意の直線が少なくとも 1 0 個の高分子相を横切るように、倍率及び領域の広さを設定した。本発明では特に断らない限り、倍率 6 0 0 0 倍の電子顕微鏡写真の縦 1 6 μm × 横 1 6 μm の領域を利用した。

- 20 (4) 微多孔膜の厚さ (μm)：S E M によって観察した微多孔膜の断面厚みの平均値を微多孔膜の厚みとした。

- (5) 平均孔径 (μm) (ハーフドライ法)：A S T M F 3 1 6-8 6 に準拠して、エタノールを用いて測定した。

- (6) 最大孔径 (μm) (バブルポイント法)：A S T M F 3 1 6-8 6 及び E 1 2 8-6 1 に準拠して、エタノールを用いて測定した。

- 25 (7) 空孔率 (%)：空孔率 = (空孔容積 / 多孔膜容積) × 1 0 0。

- (8) 破断強度 ($k g f / c m^2$) 及び破断伸度 (%)：中空糸状又は幅 1 0 mm の短冊状試験片について、A S T M D 8 8 2 に準拠して測定。

- (9) 透水量 (リットル / $m^2 \cdot h r \cdot a t m$)：2 5 °C において、差圧 1 $k g f / c m^2$ にて、純水を用いて測定。

(10) 延伸残留歪み (%) :

延伸残留歪み = ((延伸後の試料長 - 初期長) / 初期長) × 100

(11) 透気度 (秒 / 100 CC) : JIS P8117 に準拠して測定。

実施例 1

- 5 重量平均分子量 (M_w) が 2.8×10^5 である高密度ポリエチレン 17.5 重量部と、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DOP) 82.5 重量部とを 2 軸混練機で 230°C で加熱混合し、熱プレス機を用いて 230°C で $400\ \mu\text{m}$ の平膜状に成形した後、 20°C の水浴に漬けることによって冷却速度 $300^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却することにより、ゲル状成形体を得た。そのゲル状成形体を塩化メチレン
- 10 中に 1 時間浸漬することによって DOP を抽出し、室温で乾燥した。得られた膜の断面構造はパーコレーション構造で、表面は両面ともスキン層に覆われていた。この膜の断面構造を図 3 に示す。その膜に対して 20°C で延伸倍率 150% の一軸延伸を施した後、 20°C で緩和させた。この際の残留歪みは初期長に対して 20% であった。この膜の断面構造はパーコレーション構造を維持しており、 Λ_m
- 15 は $0.5\ \mu\text{m}$ であり、表面構造はスキン状構造中に孔が多数存在する構造であった。

比較例 1

- 冷却を 20°C に調整したプレス機に挟むことで冷却速度を $80^\circ\text{C}/\text{分}$ にした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。得られた膜の断面構造は、冷却速度が小さい
- 20 ために構造が粗大化し、直径数 μm の球状の孤立孔の集合体となっていた。この膜の断面構造を図 4 に示す。

実施例 2

- 組成を、 $M_w = 2.8 \times 10^5$ である高密度ポリエチレン 18 重量部と、数平均分子量 (M_n) が 8.7×10^4 、スチレン含有量が 25 重量%、水添ブタジ
- 25 エン部の 1, 2-結合含有量が 13% 及び水添率が 98% 以上のスチレン-水添ブタジエンジブロック共重合体 2 重量部及び DOP 80 重量部とした以外は比較例 1 と同様の操作を行った。得られた膜の断面構造は、冷却速度が小さいにも関わらず、パーコレーション構造を維持しており、表面構造はスキン状構造中に孔が多数存在する構造であった。

実施例 3

Mw = 4.0×10^5 である高密度ポリエチレン 20 重量部と、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 80 重量部とを 30 mm ϕ 二軸押出機で加熱混練し、内径 0.83 mm 及び外径 1.95 mm の中空のダイスから押出し中空糸状に成形した。この際、中空糸の径を安定させるために、糸の断面に 11 ミリリットル/分のエアを流し、押出した中空糸を DOP 浴に浸漬することにより冷却を行った。成形された中空糸膜を塩化メチレン中に 1 時間浸漬して DIDP を抽出し、室温で乾燥した後、引っ張り試験機を用いて 20 °C で延伸倍率 150 % の一軸延伸を施した。この際の残留歪みは初期長に対して 20 % であった。得られた中空糸膜は内径 1.20 mm、外径 1.81 mm、気孔率 65 %、最大孔径 0.40 μ m 及び平均孔径 0.22 μ m で、最大孔径と平均孔径の比は 1.82 であった。この膜の透水量は 6400 リットル/ $m^2 \cdot hr \cdot atm$ で、破断強度は 58 kgf/ cm^2 及び破断伸度は 320 % であった。また、この膜の断面構造はパーコレーション構造で、表面には延伸によって生じた円形孔が多数存在した。

15 実施例 4

延伸倍率を 200 % とした以外は実施例 3 と同様の操作を行った。この際の残留歪みは初期長に対して 30 % であった。得られた中空糸膜は内径 1.17 mm、外径 1.75 mm、気孔率 68 %、最大孔径 0.46 μ m 及び平均孔径 0.30 μ m で、最大孔径と平均孔径の比は 1.53 であった。この膜の透水量は 8500 リットル/ $m^2 \cdot hr \cdot atm$ で、破断強度は 64 kgf/ cm^2 、破断伸度は 270 % であった。また、この膜の構造は実施例 3 と同様であった。

実施例 5

Mw = 8.0×10^5 である高密度ポリエチレンを用いた以外は実施例 3 と同様の操作を行った。この際の残留歪みは初期長に対して 18 % であった。得られたポリエチレン中空糸膜は、内径 1.10 mm、外径 1.73 mm、気孔率 62 %、最大孔径 0.51 μ m 及び平均孔径 0.30 μ m で、最大孔径と平均孔径の比は 1.70 であった。この膜の透水量は 7200 リットル/ $m^2 \cdot hr \cdot atm$ で、破断強度は 68 kgf/ cm^2 、破断伸度は 300 % であった。また、この膜の構造は実施例 3 と同様であった。

実施例 6

溶媒としてDOPを用いた以外は実施例3と同様の操作を行った。この際の残留歪みは初期長に対して22%であった。得られたポリエチレン中空糸膜は、内径1.15mm、外径1.78mm、気孔率64%、最大孔径0.86 μ m及び平均孔径0.47 μ mで、最大孔径と平均孔径の比は1.83であった。この膜の透水量は8200リットル/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は63kgf/ cm^2 、破断伸度は480%であった。また、この膜の構造は実施例3と同様であった。

実施例 7

組成を、 $M_w = 4.0 \times 10^5$ である高密度ポリエチレン18重量部、 $M_w = 8.7 \times 10^4$ 、スチレン含有量が25重量%、水添ブタジエン部の1,2-結合含有量が13%及び水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンジブロック共重合体2重量部及びフタル酸ジイソデシル(DIDP)80重量部とした以外は実施例3と同様の操作を行った。この際の残留歪みは初期長に対して24%であった。得られたポリエチレン中空糸膜は、内径1.20mm、外径1.81mm、気孔率65%、最大孔径0.27 μ m及び平均孔径0.14 μ mで、最大孔径と平均孔径の比は1.93であった。この膜の透水量は4800リットル/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は52kgf/ cm^2 、破断伸度は360%であった。また、この膜の断面構造はパーコレーション構造であるが、実施例3に比べてより緻密であった。

比較例 2

溶媒を流動パラフィン(LP)とした以外は実施例3と同様の操作を行った。この際の残留歪みは初期長に対して16%であった。得られた中空糸膜は内径1.17mm、外径1.87mm、気孔率52%、最大孔径0.16 μ m及び平均孔径0.05 μ mで、最大孔径と平均孔径の比は3.20であった。この膜の透水量は20リットル/ $\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は58kgf/ cm^2 、破断伸度は460%であった。また、この膜は乾燥時の収縮が大きく、膜断面の構造も非常に緻密であった。

実施例 8

- Mw = 2.8×10^5 である高密度ポリエチレン40重量部とDIDP60重量部とを220℃の30mmφ二軸押出機で加熱混練し、Tダイから押出し水浴中のロールにより200℃/分の速度で冷却することによって厚み1mmのゲル状成形体を得た。このゲル状成形体に対して120℃で6×6倍の同時2軸延伸を施し、塩化メチレンで抽出した後、乾燥して延伸膜を得た。この延伸膜は膜厚27μm、透気度650秒/100cc、空孔率57%、破断強度1120kgf/cm²及び平均孔径0.13μmで、最大孔径と平均孔径の比は1.4であった。

実施例9

- 10 Mw = 2.8×10^5 である高密度ポリエチレン40重量部とDIDP60重量部とを220℃の30mmφ二軸押出機で加熱混練し、Tダイから押出し水浴中のロールにより200℃/分の速度で冷却することによって厚み0.3mmのゲル状成形体を得た。このゲル状成形体を塩化メチレンで抽出し、乾燥した後、120℃で3×3倍に同時2軸延伸を施して延伸膜を得た。この延伸膜は膜厚28μm、透気度48秒/100cc、空孔率63%、破断強度680kgf/cm²及び平均孔径0.32μmで最大孔径と平均孔径の比は1.5であった。

実施例10

- 組成を、Mw = 2.8×10^5 である高密度ポリエチレン35重量部、Mw = 8.78×10^4 、スチレン含有量が25重量%、水添ブタジエン部の1,2-結合含有量が13%及び水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンジブロック共重合体5重量部及びDIDP60重量部とし、通常のロール冷却を用いて80℃/分の速度で冷却した以外は実施例8と同様の操作を行った。この延伸膜は膜厚25μm、透気度720秒/100cc、空孔率58%、破断強度1030kgf/cm²及び平均孔径0.10μmで、最大孔径と平均孔径の比は1.2であった。

実施例11

- 組成を、Mw = 2.8×10^5 である高密度ポリエチレン35重量部、Mw = 8.78×10^4 、スチレン含有量が25重量%、水添ブタジエン部の1,2-結合含有量が13%及び水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンジプロ

- ック共重合体 5 重量部及び D I D P 6 0 重量部とし、通常のロール冷却を用いて 8 0 °C / 分の速度で冷却した以外は実施例 9 と同様の操作を行った。この延伸膜は膜厚 3 0 μm 、透気度 8 2 秒 / 1 0 0 c c、空孔率 6 0 %、破断強度 6 3 0 k g f / c m² 及び平均孔径 0 . 2 7 μm で、最大孔径と平均孔径の比は 1 . 3 5 であった。

産業上の利用可能性

本発明の微多孔膜は、各種フィルター、限外濾過膜、精密濾過膜、電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の各種用途に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体、又は
(B) 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体 60～99 重量%
- 5 と、(a) オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部 20～90 重量%と (b) スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部 80～10 重量%とを含む、重量平均分子量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ のブロック又はグラフト共重合
- 10 体 40～1 重量%とからなる重合体混合物
を含む重合体相を有し、平均孔径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の空隙部を有する微多孔膜
であって、該重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、該空隙部は、網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通しており、膜の少なくとも一方の面には、内部の連通孔と連なる多数
- 15 の孔を有するスキン層が存在する微多孔膜。
 2. (A) の重合体又は (B) の重合体混合物と、その溶媒からなる溶液を冷却して液々相分離させることにより製造された請求項 1 記載の微多孔膜。
 3. 重合体相と空隙部の周期構造サイズ Λm が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の微多孔膜。
- 20 4. (A) の重合体におけるオレフィン系重合体がエチレン系重合体である請求項 1 記載の微多孔膜。
 5. (A) の重合体におけるオレフィン系重合体がプロピレン系重合体である請求項 1 記載の微多孔膜。
 6. (B) の重合体混合物におけるオレフィン系重合体がエチレン系重合体で
 - 25 あり、ブロック又はグラフト共重合体がエチレン連鎖部又は水素添加されたブタジエン連鎖部 20～90 重量%を含む請求項 1 記載の微多孔膜。
 7. (B) の重合体混合物におけるオレフィン系重合体がプロピレン系重合体であり、ブロック又はグラフト共重合体がプロピレン連鎖部又は水素添加されたイソプレン連鎖部 20～90 重量%を含む請求項 1 記載の微多孔膜。

8. (B)の重合体混合物におけるオレフィン系重合体はエチレン系重合体であり、ブロック又はグラフト共重合体がエチレン連鎖部又は水素添加されたブタジエン連鎖部20～90重量%とスチレン連鎖部80～10重量%とからなることを特徴とする請求項1記載の微多孔膜。

5 9. (B)の重合体混合物におけるブロック共重合体がジブロック共重合体である請求項1記載の微多孔膜。

10. 最大孔径と平均孔径の比が2.0以下である請求項1記載の微多孔膜。

11. 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体10～60重量部を、その溶媒90～40重量部中に140℃以上の温度で均一に一相溶解した後、この溶液を押出し装置で押出し、100℃/分以上の冷却速度で冷却することによって液々相分離させ、引き続いてゲル状成形体を形成した後、延伸を行うことなしに、又は延伸を行う場合は、溶媒を除去する前又は後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行い、揮発性液体を用いて溶媒を除去することからなる微多孔膜の製造方法。

12. 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体60～99重量%と、(a)オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソブレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部20～90重量%と、(b)スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部80～10重量%とを含む、重量平均分子量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ のブロック又はグラフト共重合体40～1重量%からなる重合体混合物10～60重量部を、その溶媒90～40重量部中に140℃以上の温度で均一に一相溶解した後、この溶液を押出し装置で押出し、50℃/分以上の冷却速度で冷却することによって液々相分離させ、引き続いてゲル状成形体を形成した後、延伸を行うことなしに、又は延伸を行う場合は、溶媒を除去する前又は後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行い、揮発性液体を用いて溶媒を除去することからなる微多孔膜の製造方法。

13. 押出し装置で押出した溶液の冷却が、液体状の冷却媒体による冷却、空気による冷却又はロールによる冷却である請求項11及び12項のいずれか一項に記載の製造方法。

14. 液体状の冷却媒体が、融点曲線よりも高温で溶液が液々相分離する溶媒から選ばれる請求項 1 1 及び 1 2 項のいずれか一項に記載の製造方法。

15. 液体状の冷却媒体がフタル酸エステル類である請求項 1 1 及び 1 2 項のいずれか一項に記載の微多孔膜の製造方法。

5 16. 溶媒がフタル酸エステル類である請求項 1 1 及び 1 2 項のいずれか一項に記載の微多孔膜の製造方法。

17. 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体 1 0 ~ 6 0 重量部を、その溶媒 9 0 ~ 4 0 重量部中に 1 4 0 °C 以上の温度で均一に一相溶解した後、この溶液を通常の押出し装置で押出し、1 0 0 °C / 分以上の冷却速度で冷却するこ

10 とによって液々相分離させて得られるゲル状成形体。

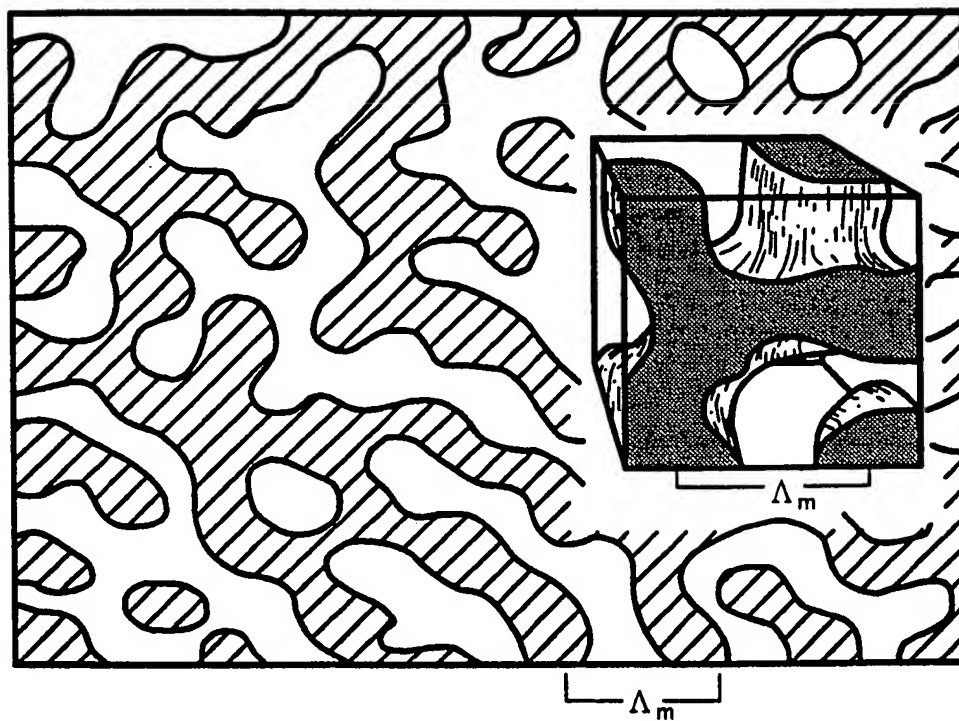
18. 重量平均分子量 2×10^5 以上のオレフィン系重合体 6 0 ~ 9 9 重量%と、

(a) オレフィン連鎖部、水素添加されたブタジエン連鎖部及び水素添加されたイソプレン連鎖部からなる群から選ばれた少なくとも一種の連鎖部 2 0 ~ 9 0 重量%と、(b) スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルから

15 なる群から選ばれた少なくとも一種の成分からなる連鎖部 8 0 ~ 1 0 重量%とを含む、重量平均分子量 2×10^4 ~ 5×10^5 のブロック又はグラフト共重合体 4 0 ~ 1 重量%からなる重合体混合物 1 0 ~ 6 0 重量部を、その溶媒 9 0 ~ 4 0 重量部中に 1 4 0 °C 以上の温度で均一に一相溶解した後、この溶液を押出し装置で押出し、5 0 °C / 分以上の冷却速度で冷却することによって液々相分離させて

20 得られるゲル状成形体。

FIG.1



2/4

FIG.2

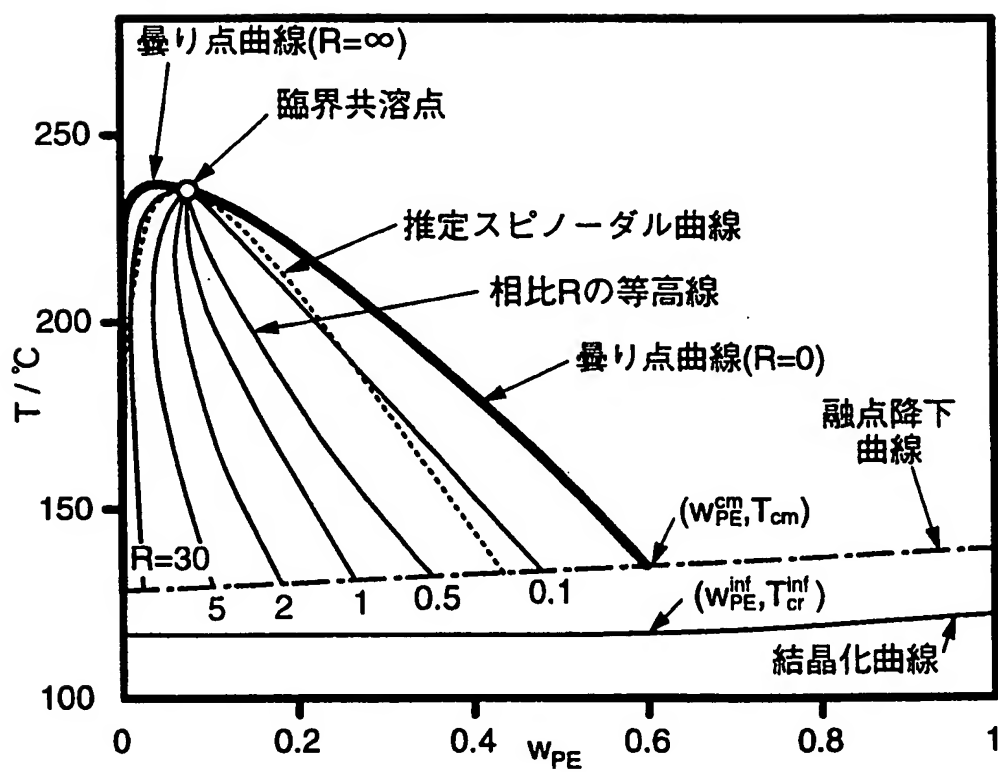


FIG.3

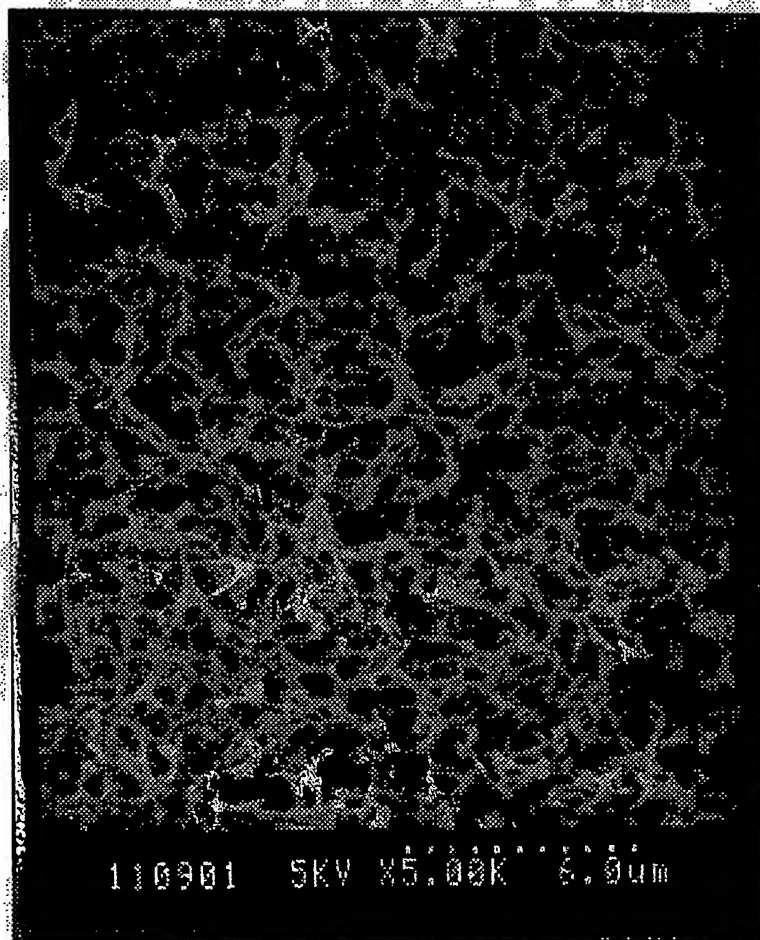
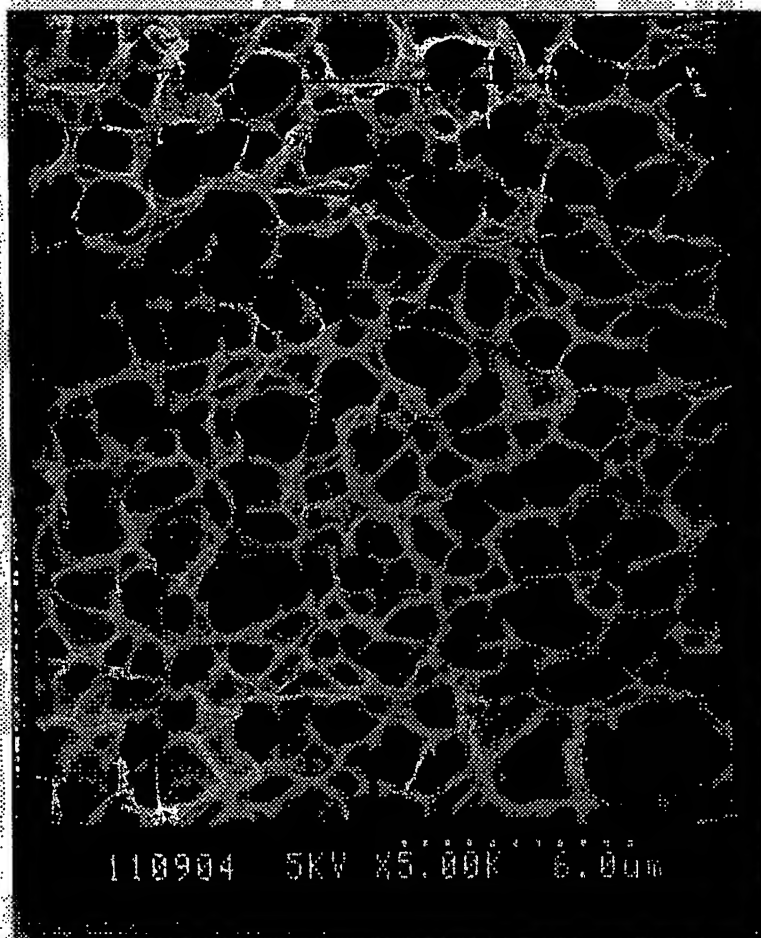


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP98/00917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08J9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08J9/28, B01D71/26, 71/76-71/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-273651, A (Toa Nenryo Kogyo K.K.), November 10, 1988 (10. 11. 88), Claims ; page 2, upper left column, line 17 to lower right column, line 5 ; page 3, lower left column, lines 1 to 8 ; page 4, upper left column, line 1 to upper right column, line 20 ; page 5, upper left column, lines 2 to 4 ; Example 1 & DE, 3889659, A & EP, 355214, A & US, 4873034, A	1-5, 11, 13, 14, 17 6-10, 12, 15-16, 18
X	JP, 06-16862, A (Tonen Corp.), January 25, 1994 (25. 01. 94), Column 1, lines 11 to 15, 30 to 43 ; column 2, line 2 to column 3, line 23 ; column 3, line 41 to column 4, line 2 & DE, 3573736, A & EP, 160551, A & US, 4588633, A & US, 4620955, A	1-5, 11, 13, 14, 17 6-10, 12, 15-16, 18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
May 29, 1998 (29. 05. 98)

Date of mailing of the international search report
June 9, 1998 (09. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP98/00917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-118430, A (Tonen Chemical Corp.), May 9, 1995 (09. 05. 95), Claims ; column 1, lines 19 to 22 ; column 1, line 49 to column 2, line 11 ; column 3, lines 25 to 31 ; column 4, line 40 to column 5, line 27 ; column 5, lines 35 to 40 (Family: none)	1-5, 11, 13, 14, 17
Y		6-10, 12, 15-16, 18
Y	JP, 3-502180, A (Memtec Ltd.), May 23, 1991 (23. 05. 91), Claims ; page 4, lower left column, 3rd line from the bottom, to lower right column, line 21 ; page 5, lower right column to page 7, lower right column, line 8, Example 1 & DE, 68914149, E & WO, 9005006, A & EP, 408688, A & US, 5277851, A & US, 5395570, A & EP, 423249, A	1-18
Y	JP, 62-64836, A (Akzo N.V.), March 23, 1987 (23. 03. 87), Claims ; page 4, upper left column, line 2 to page 5, upper left column, line 14 ; page 11, lower right column, line 13 to page 12, lower left column, line 7 ; page 13, upper right column, line 1 to lower left column, line 2 ; page 18, upper left column, line 19 to upper right column, line 18, lower left column, line 11 to lower right column, line 19 & DE, 2737745, A & FR, 2363890, A & GB, 1576228, A & US, 4247498, A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C 08 J 9/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C 08 J 9/28, B 01 D 71/26, 71/76-71/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997

日本国公開実用新案公報 1971-1997

日本国登録実用新案公報 1994-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 63-273651, A (東亜燃料工業株式会社) 10. 1 1月. 1988年 (10. 11. 88), 特許請求の範囲, 第2頁 上左欄第17行~同頁下右欄第5行, 第3頁下左欄第1~8行, 第	1-5, 11, 13, 14, 17
Y	4頁上左欄第1行~同頁上右欄第20行, 第5頁上左欄第2~4 行, 実施例1, &DE, 3889659, A&EP, 35521 4, A&US, 4873034, A	6-10, 12, 15-16, 18
X	J P, 06-16862, A (東燃株式会社) 25. 1月. 199 4年 (25. 01. 94), 第1欄第11~15, 30~43行, 第2欄第2行~第3欄第23行, 第3欄第41行~第4欄第2行,	1-5, 11, 13, 14, 17
Y	&DE, 3573736, A&EP, 160551, A&US, 4 588633, A&US, 4620955, A	6-10, 12, 15-16, 18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 98

国際調査報告の発送日

09.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 淑久

4 F

7603

電話番号 03-3581-1101 内線 3429

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 07-118430, A (東燃化学株式会社) 9. 5月. 1995年 (09. 05. 95), 特許請求の範囲, 第1欄第19~22行, 第1欄第49行~第2欄第11行, 第3欄第25~31行, 第4欄第40行~第5欄第27行, 第5欄第35~40行 (ファミリーなし)	1-5, 11, 13, 14, 17
Y		6-10, 12, 15-16, 18
Y	J P, 3-502180, A (メンテイツク リミテッド) 23. 5月. 1991年 (23. 05. 91), 特許請求の範囲, 第4頁下左欄下から第3行~同頁下右欄第21行, 第5頁下右欄~第7頁下右欄第8行の実施例1, &DE, 68914149, E&WO, 9005006, A&EP, 408688, A&US, 5277851, A&US, 5395570, A&EP, 423249, A	1-18
Y	J P, 62-64836, A (アクソ ナームローゼベンノートシヤープ) 23. 3月. 1987年 (23. 03. 87), 特許請求の範囲, 第4頁上左欄第2行~第5頁上左欄第14行, 第11頁下右欄第13行~第12頁下左欄第7行, 第13頁上右欄第1行~同頁下左欄第2行, 第18頁上左欄第19行~同頁上右欄第18行, 第18頁下左欄第11行~同頁下右欄第19行, &DE, 2737745, A&FR, 2363890, A&GB, 1576228, A&US, 4247498, A	1-18